

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-041379

(43)Date of publication of application : 09.02.1990

(51)Int.CI.

C09D175/04

C09D 5/00

// C08J 7/04

(21)Application number : 63-190915

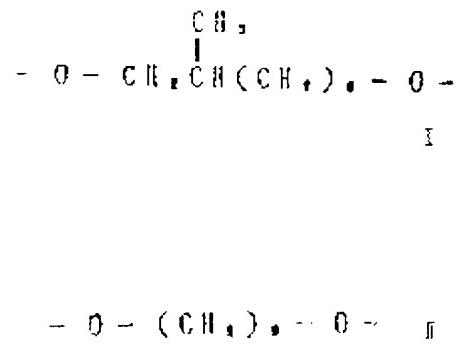
(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 29.07.1988

(72)Inventor : FUKUNISHI YOSHIHARU
HIRAI KOJI**(54) RESIN COMPOSITION FOR PRIMER****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the title composition applicable to various kinds of plastic materials, having excellent freeze resistance, heat resistance and hydrolysis resistance consisting essentially of a polyurethane resin prepared by reacting a specific polymer diol with a specific or organic diisocyanate and a chain extender.

CONSTITUTION: The aimed composition consisting essentially of a polyurethane resin soluble in organic solvents, having 10,000-50,000 number-average molecular weight prepared by reacting (A) a polymer diol comprising a polyester diol having 1,500-4,000 molecular weight, containing monomers shown by formula I and formula II in the molar ratio of (100/0)-(10/90) and/or a polycarbonate diol as a main component with (B) an aliphatic and/or alicyclic diisocyanate and (C) a chain extender comprising an aliphatic and/or alicyclic diamine (with the proviso that one of the components B and C is alicyclic compound) in the molar ratio of the component A/B of 1.5-3.0.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-41379

⑬ Int. CL^{*}
C 08 D 175/04
5/00
// C 08 J 7/04

識別記号 PHQ PPP E

序内整理番号 7602-4J
7038-4J
7446-4F

⑭ 公開 平成2年(1990)2月9日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 プライマー用樹脂組成物

⑯ 特願 昭63-190915

⑰ 出願 昭63(1988)7月29日

⑱ 発明者 福西義晴 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内

⑲ 発明者 平井広治 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内

⑳ 出願人 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地

㉑ 代理人 弁理士本多堅

明細書

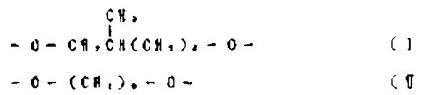
1. 発明の名称

プライマー用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 高分子ジオール、有機ジイソシアート、および無機反応剤を反応させて得られる高機能樹脂に可溶なポリウレタン樹脂を主成分とするプライマー用樹脂組成物において、該ポリウレタン樹脂が下記の条件(A)、(B)、(C)

(A) 高分子ジオールが分子内にジオールに基づく単位として式



で表わされる構造単位(I)及び(II)を構造単位(I)/構造単位(II)のモル比で100/1～10/90(0を含む)の割合で含有する分子量1500～4000のポリエステルジオールおよび/またはポリカーボキシルジオールを主成分とすること。

(B) 有機ジイソシアートが脂肪族および/または脂環族ジイソシアートであり、無機反応剤が脂肪族および/または脂環族ジアミンであって、ジイソシアートと無機反応剤の少なくともいずれか一方には脂環族化合物を含有すること。

(C) 高分子ジオールに対する有機ジイソシアートの割合がモル比で1.5～3.0の範囲であること。

を満たす数平均分子量10000～50000のポリウレタンである事を特徴とするプライマー用樹脂組成物。

2. ポリウレタン樹脂が高分子ジオール(I)有機ジイソシアート(II)及び無機反応剤(III)から合成されるに鑑み、まず(I)と(II)を(I)-(II)のモル比が1:1.2～2.0の割合で反応させて水溶性イソシアート基を有するプレポリマーを合成し、次いでこのプレポリマーに(I)の1モルに対して0.3～1.0モルの(II)および(III)を追加して反応させて得られるオリ

特開平2-41379 (2)

ウレタン樹脂を主成分とする接着剤(1)に記載のプライマー用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は接着塗装された自動車車体用鋼板および各種プラスチック素材に対して、適用可能なプライマー用樹脂組成物に関するものである。

(従来の技術)

従来自動車車体用鋼板においては鋼板、化成処理、電着塗装、部分的なツッピングプライマーまたはストーンガードコート、中塗り塗装および上塗り塗装がなされている。一方、各種プラスチック製品は、プラスチック素材別に専用プライマーを塗装したのち、アミノアルキッド樹脂系、アミノアクリル樹脂系またはポリウレタン樹脂系の塗料からなる上塗り塗料が塗装されている。また車体と一体塗装の場合にはプラスチックに専用プライマーを塗装したのち、次いで自動車の車体を構成する鋼板に適した耐防錆性ボリエステル樹脂、オイルフリーオリエステル樹脂等を主成分とする

中塗り塗料が塗装され130～150℃で10～30分間焼付が行なわれ、さらにアミノアルキッド樹脂やアミノアクリル樹脂を主成分とする上塗り塗料を塗装し130～150℃で10～60分間焼付けが行なわれている。

(発明が解決しようとする課題)

この様な従来の塗装方法によると、鋼板素材上とプラスチック素材上でそれそれ異なる塗装構成となり、鋼板素材部とプラスチック素材部での色調や光沢などの外観に差を生じ、かつ塗装表面の耐久性に差を生じ自動車の美観を損なう。また、プラスチック素材に専用プライマーを塗装後、鋼板素材部にとりつけ以後同等塗装する場合は上記の問題は無くなるが中塗り塗料及び上塗り塗料の選択に際し、プラスチック素材間に合わせて底質空隙にすると耐候性、耐熱性、耐熱水性、ボリッシュ性、耐溶剤性、耐塩害性が低下し、反面鋼板素材間に合わせて底質空隙にするとプラスチック素材上での底温時における耐衝撃性が低下する等、中塗り、上塗り塗料の制約を受ける問題点もある。

この様な背景より現在、全てのプラスチック素材に対して密着性に優れ、耐熱性、耐寒性、耐候性、耐熱水性、耐塩害性、耐溶剤性の全てに優れた塗膜を与えることのできるプラスチック素材と鋼板素材に対して同時に塗装しうる高性能なプライマーあるいはプラスチック素材専用プライマーが要望されている。

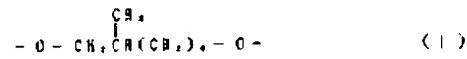
(課題を解決するための手段)

本発明者らは上述の問題点を解決すべく墨塗機計の結果、特定のポリウレタン樹脂をプライマーとして用いることにより、車体外板用および部品用として用いられている各種プラスチック素材との密着性が良い上に耐寒性、耐熱性、耐塩水性に優れる事を見出し本発明を達成するに至った。

即ち本発明は、高分子ジオール、有機ジイソシアート、および延伸反応を反応させて得られる有機化合物に可溶なポリウレタン樹脂を主成分とするプライマー用樹脂組成物において、該ポリウレタン樹脂が下記の条件(A)、(B)、(C)

(A) 高分子ジオールが分子内にジオールに基づく

単位として式



で表わされる構造単位(I)及び(II)を構造単位(I)/構造単位(II)のモル比で100/0～10/90(0を含む)の割合で含有する分子量1500～4000のポリエステルジオールおよび/またはオリカーポネットリオールを主成分すること、

(B) 有機ジイソシアートが脂肪族および/または脂肪族ジイソシアートであり、延伸長鎖が脂肪族および/または脂肪族ジアミンであってジイソシアートと延伸長鎖の少なくともいずれか一方には脂肪族化合物を含有すること、

(C) 高分子ジオールに対する有機ジイソシアートの割合がモル比で1.3～3.0の範囲であること、

を満たす数平均分子量10000～50000のポリウレタ

特開平2-41379 (3)

ンである事を特徴とする。

またさらに本発明の効果を顕著なものとするためには、本発明におけるポリウレタン樹脂が高分子ジオール(Ⅰ)と有機ジイソシアナート(Ⅱ)及び総伸長剤(Ⅲ)から合成されるに因し、まず(Ⅰ)と(Ⅱ)を(Ⅰ):(Ⅱ)=1:1.2~2.0の割合で反応させて末端イソシアナートのアレオリマーを合成し、次いでこのアレオリマーに(Ⅰ)の1モルに対して0.3~1.0モルの(Ⅱ)および(Ⅲ)を追加して反応させて得られるポリウレタンを使用することにより達成される。

本発明のプライマー用樹脂組成物の主成分であるポリウレタン樹脂において最も特徴となるところは、1-メチル-1,8-オクタジノールを必須成分とし、さらに1,9-ノナンジオールをジオール成分として含むポリエステルジオールおよび/あるいはポリカーボネートジオールの使用と、脂肪族あるいは芳香族系のジイソシアナートおよびアミンの使用にあり、この様にして得られる前記前定組成物及び分子量のポリウレタンにより本

発明の目的が達成される。

従来ザリウレタン樹脂に使用される高分子ジオールとしてはジビン酸のような工場基團とエチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオールのようなジオールから成るポリエステルジオールやポリカプロラクトンジオール及びポリプロピレングリコールやポリテトラメチレングリコール等のポリエーテル系グリコールが一般的であるが、これらの高分子ノオールからなるポリウレタンは耐加水分解性、耐油性、耐熱性、耐光性、低温特性等のいずれかに大きな問題がある。この中でもザリカプロラクトンジオールが結合性能で最も好みしいが、まだ耐加水分解性に欠点があり、さらに柔軟なポリウレタンにしようとするときの結晶性のため低温における耐衝撃性に問題が生じる。

一方ポリウレタンに使用されるジイソシアナートとしてはトリレンジイソシアナートや1,4-ジフェニルメタンジイソシアナートが一般に使用されているが芳香族系ジイソシアナートからのポ

リウレタンは耐光性が不良で低温時の強衝撃性に劣る欠点がある。しかしヘキサメチレンジイソシアナートやイソホロジイソシアナート、1,4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート等の脂肪族もしくは芳香族ジイソシアナートからのポリウレタンの耐光性、低温時の耐衝撃性は良好であり、中でもヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロジイソシアナートからなるザリウレタンは低温時の耐衝撃性により優れる特徴を有する。しかしながらこれらのジイソシアナートは芳香族ジイソシアナートに比べて耐熱性に劣る欠点がある。この様に耐熱性と低温特性は互換性としては両立させにくいのであるが、上記の本発明の高分子ジオールとジイソシアナート、総伸長剤の特定の組み合わせで特定の組成範囲にすることにより低温特性と耐熱性が両立できる事を見出した。本発明のプライマー用樹脂組成物の主成分であるポリウレタン樹脂が耐熱性と低温特性に優れる理由の一つは1-メチル-1,8-オクタジノール(MOD)を必須成分とし、さらに1,9-ノナン

ジオール(ND)をジオール成分として含むポリエステルジオールあるいは/およびポリカーボネートジオールを使用することによる。この組合せによりポリエステルジオールあるいはポリカーボネートジオールの結晶性が抑制され可燃性が付与でき耐寒性が優れる。MOD/NDのモル比は100/0~10/90の範囲である必要があり、より好みしくは100/0~20/80である。10/90よりNDの割合が多くなると結晶性が大となり低温特性が不良となる。

本発明で用いられるポリエステルジオールを製造するためのジカルボン酸としては、炭素数が5~12の脂肪族または芳香族ジカルボン酸が好みしい。なかでも脂肪族ジカルボン酸が好みしい。脂肪族ジカルボン酸の例としてはグルタル酸、アクリル酸、ビメリン酸、スペリン酸、アセライン酸、セバチン酸等が挙げられ、また芳香族ジカルボン酸の例としてはアタル酸、テレフル酸、イソフルタル酸等が挙げられる。耐加水分解性および低温特性下における柔軟性の点よりジビン酸、ア

特開平2-41379 (4)

セライン酸またはセバチン酸の使用、とりわけアセライン酸の使用が好ましい。これらのカルボン酸は単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

また本発明で使用されるポリカーボネットフォールを製造する方法としては2-メチル-1,8-オクタシジオールと1,9-ノナンジオールを主体とする混合ジオールとノフエニルカーボネット、ジアルキルカーボネットあるいはエチレンカーボネット等のカーボネット化合物とから縮合反応により製造できる。

さらに重要なことは高分子ジオールの分子量であり、分子量が1500～4000の範囲が良い。1500未満の高分子ジオールを使用すると低温特性が不良となる。また分子量が4000を超える場合、力学的性能が不良となる。

耐熱性と耐寒性に優れる第2の理由は、脂肪族あるいは脂肪族ジイソシアナートおよびジアミンの使用とその適正なる使用割合に由来するものである。首端ジイソシアナートおよびジアミンの少

であり、両者の併用も良好である。

耐熱性を重視するとイソホロジイソシアナートが好ましい。

脂肪長鎖としては耐熱性、溶剤溶解性、導波安定性の面より脂肪族ジアミンが好ましく、特に好ましい脂肪族ジアミンはイソホロジアミンである。

この様にして製造されるポリウレタンはトルエン、オクタン、ヘキサン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール等の溶剤に溶解した溶液として使用できるがポリウレタンの分子量は力学的性、溶波粘度、スプレー作業性の点等より10000～50000の分子量のポリウレタンが好ましい。

本発明における2-メチル-1,8-オクタシジオール、1,9-ノナンジオールを含む高分子ジオールは単独で優れた低温時の耐衝撃性及び耐寒性を示すが、高分子ジオールの0～10モル%の範囲内で分子量1000～3000のポリ(トライメチレンジイソシアナート)を併用した場合はさらに良好な低温特性を

なくともいずれか一方に西環族化合物を用い、さらに高分子ジオールに対する有機ジイソシアナートの割合がモル比で1.5～3.0の範囲にすることにより耐熱性と耐寒性の周立が可能となる。該比が1.5未満の場合、力学的性、耐熱性、耐温性となり不良となり3.0を越える場合溶剤溶解性、低温耐衝撃性が不良となる。

本発明において耐熱性、耐寒性をさらに向上させるためには本発明のポリウレタン樹脂が高分子ジオール(Ⅰ)と有機ジイソシアナート(Ⅱ)及び鎮音剤(Ⅲ)から合成されるに限し、まず(Ⅰ)と(Ⅱ)を(Ⅰ)～(Ⅱ)のモル比が1：1.2～2.0の割合で反応させて末端イソシアナートのプレポリマーを合成し、次いでこのプレポリマーに(Ⅰ)の1モルに対して0.3～1.0モルの(Ⅱ)および(Ⅲ)を追加して反応させて得られるポリウレタンを使用することにより造成される。

また、特に低温特性(耐寒性)の面より序まじい有機ジイソシアナートはヘキサメチレンジイソシアナートあるいはイソホロジイソシアナート

示す。10モル%を越えると耐熱性、耐寒性が低下するため好ましくない。

本発明のポリウレタン溶液をプラスチックおよび金属へ塗装する場合、そのまま塗装しても良いが、ポリウレタン塗料分野で一般的に使用されている三官能以上のポリイソシアナート、例えばトリメチロールプロパン1モルにおよそ3モルのイソキロジイソシアナートあるいはヘキサメチレンジイソシアナートを付加したものやヘキサメチレンジイソシアナートのトリマー体(コロテート日本：日本ポリウレタン型)等を使用しても良い。

その他の成分としてはプラスチック素材上で中塗りおよび/または上塗り塗装をすることを可能とするため導電材を加えることができる。導電材としては導電性カーボンが良く用いられる。ポリウレタン樹脂に対する導電性カーボンの比率は5～25重量%，好ましくは8～20重量%である。

本発明の被成物はその他原料、シリコン、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤等を添加してもよい。

特開平2-41379 (5)

本発明においてプライマーの膜厚は3~10μ位で使用しうる。

次に本発明を実施例、及び比較例、参考例により詳細に説明する。例中、部は重量部、%は質量%である。用いた化合物は略号を用いて示したが略号と化合物の関係は表1の通りである。

表 1

略号	化 合 物
Z-MOD	2-メチル-1,8-オクタンジオール
ND	1,3-ノナンジオール
BD	1,4-ブタンジオール
IPDI	イソホロジイソシアート
HDI	ヘキサメチレンジイソシアート
IPDA	イノホロジアミン
HEDAM	4,4'-ジアミノジクロヘキシルメタン
PTG #2000	分子量2000のポリテトラメチレングリコール

参考例 1

2-メチル-1,8-オクタンジオール1600g及びアセピン酸1480g(2-メチル-1,8-オクタンジオール/アセピン酸のモル比:1.3/1)の常圧下に塗素ガスを通じつゝ約195°Cの温度で結合水を

留去しながらエステル化を行なった。オリエステルの酸価が約1以下になったとき真空ポンプにより徐々に真空度を上げ反応を完結させた。こうして水酸基価56、酸価0.23のオリエステルリオール(以下、オリエステルAと記す)を得た。

参考例 2 ~ 8

酸成分およびジオール成分とを各自表2に示したもの用いること以外は参考例1と同様にして、水酸基価が56で、酸価及び分子量が各自表2に示した値を有するオリエステルジオールを得た。

以下余白

表 2

試験番号	ジオール成分 (重合比)	分子量	酸成分		試験番号
			2-MOD	1-MOD/ND (3/7)	
1	2-MOD	2000	0.23	0.23	
2	2-MOD/ND (3/7)	"	0.23	0.23	
3	2-MOD/ND (5/5)	"	0.23	0.23	
4	2-MOD/ND (1/3)	3000	0.18	0.18	
5	BD	2000	0.19	0.19	
6	2-MOD/ND (5/5)	1000	0.23	0.23	
7	ND	2000	0.23	0.23	
8	1-MOD	5000	0.20	0.20	

参考例 1	オリエステル A	ジオール成分 (重合比)								試験番号
		B	C	D	E	F	G	H		
2	"	"	"	"	"	"	"	"		
3	"	"	"	"	"	"	"	"		
4	"	"	"	"	"	"	"	"		
5	"	"	"	"	"	"	"	"		
6	"	"	"	"	"	"	"	"		
7	"	"	"	"	"	"	"	"		
8	"	"	"	"	"	"	"	"		

参考例 11

塗素気流下、2-メチル-1,8-オクタンジオール870g、1,4-ノナンジオール870gおよびブフェニルカーポネット2,110gよりなる混合物を加熱し、190°Cで反応系よりフェノールを留去した。温度を徐々に210°C~220°Cに上げ、フェノールをほとんど留まさせたあと真空にし、5~10mmHgの真空下210~220°Cで残りのフェノールを完全に留去した。その結果、水酸基価56のペースト状物質が得られた。数平均分子量は約2,000であった(オリカーポネットA)

参考例 12 ~ 13

同様な操作で表3に示すオリカーポネットジオールを合成した(オリカーポネットB~C)

特開平2-41379 (6)

実施例 1

表2に示したポリエスチルジオール(A)1000部(1モル)とイソホロソノイソシアート133部(1.5モル)を搅拌器と温度計に付いた丸底フラスコに仕込み均一に混合後90°Cで8時間反応させて末過濾イソシアート基を持つプレポリマーを得た。これにトルエン3760gを仕込み、溶解後イソホロソノイソシアート155.4部(0.7モル)を加え、ついでイソホロソノアミン204部(1.2モル)とイソブロバノール2500gの混合物を徐々に添加して粘度が30ボイズになった時に反応をやめた。このポリウレタンの数平均分子量は25200であった。このポリウレタン溶液を流延して乾燥させ厚さ0.15mmの均一な透明フィルムを得た。このフィルムの耐寒性、耐熱性、耐水分散性を表4に示す。

		分子量 分子量		内法 共通		リオール基分(%)		水酸基 水酸基	
		A	B	C	D	E	F	G	H
	ポリエスチルジオール A	1-MOD(0.5), 1,9-ND(0.5)	1-MOD(0.5)						
	イソホロソノイソシアート B								
	トルエン C								
	イソホロソノアミン D	12	12	12	12	12	12	12	12
	イソブロバノール E	4	4	4	4	4	4	4	4

表 4

	高分子ジオール (キル)	有機ジイソシアート(キル)	環状品調 (キル)	数平均 分子量	加工性	耐熱性 (°C)	耐寒性 (°C)	耐水 分散性 (%)
実施例 1	ポリエスチル A (1.0)	IPDI {1.5}	H,DAM (1.1)	25200	○	160	-52	89
~ 2	ポリエスチル B PTG #1000 {0.5}	HDI {1.5}	IPDA (1.5)	23100	○	152	-56	91
~ 3	ポリエスチル C PTG #1000 {0.5}	HDI {1.5}	IPDA (1.5)	26300	○	154	-55	92
~ 4	ポリエスチル D (1.0)	IPDI {2.0}	IPDA (1.5)	20000	○	165	-52	87
~ 5	ポリエスチル A (1.0)	IPDI {2.8}	H,DAM (1.1)	32000	○	162	-50	88
~ 6	ポリカーボネート A PTG #1000 {0.5}	HDI {1.5}	IPDA (1.5)	20000	○	148	-47	105
~ 7	ポリカーボネート B PTG #1000 {0.5}	HDI {1.5}	IPDA (1.5)	18000	○	148	-48	100
比較例 1	ポリエスチル E (1.0)	IPDI {2.5}	IPDA (1.5)	29000	○	122	-43	10
~ 2	ポリエスチル F (1.0)	IPDI {2.5}	IPDA (1.5)	28000	○	139	-38	33
~ 3	ポリエスチル G (1.0)	IPDI {1.5}	IPDA (1.5)	21300	○	135	-33	85
~ 4	ポリエスチル H (1.0)	IPDI {1.5}	IPDA (1.5)	21400	○	128	-30	86
~ 5	ポリエスチル A (1.0)	IPDI {3.5}	H,DAM (2.5)	23000	×	165	-41	89
~ 6	ポリエスチル A (1.0)	IPDI {1.4}	IPDA (0.4)	22200	○	121	-53	75
~ 7	ポリエスチル A (1.0)	IPDI {2.5}	H,DAM (1.5)	8600	○	123	-33	89
~ 8	ポリエスチル A (1.0)	IPDI {1.5}	H,DAM (1.5)	61000	×	148	-52	88
~ 9	ポリエスチル A (1.0)	MDI {1.5}	BD (1.5)	91500	○	120	-41	72
~ 10	ポリエスチル A	HDI {2.2}	IPDI {1.2}	11000	△	118	-32	83
~ 11	ポリカーボネート C (1.0)	IPDI {2.5}	IPDA (1.5)	23000	○	131	-30	98

特開平2-41379 (7)

測定方法

(1) 平均分子量

ポリウレタンフィルムをジメチルホルムアミドに溶解し、ゲル透過クロマトグラフィーにより測定した。

(2) 硬 工 性

ポリウレタン溶液をトルエン-イソプロパノール混合溶液（トルエン/イソプロパノール = 6/4(重量比)）で希釈してスプレー粘度をフォードカップ法で約12秒(20°C)に調整し、スプレー塗工性を評価した。

(3) 耐 热 性

厚さ0.2mmのポリウレタンフィルムより試験片を作製し、レオロジ（株）販売の粘弹性測定器レオスペクトラー D V E - V 4 (1102)により測定した主分散温度 [T_d (±10°C)]、第1回参照]で示した。

(4) 耐 水 分 解 性 (%)

フィルムを100°C熱水中に10日間浸漬し平均分子量の保持率(%)をもって示した。

(4) 耐 热 性

耐寒性同様、動的粘弹性測定により得られた液滴開始温度(T_d、第1回参照)を示した。

(発明の効果)

本発明のプライマー用樹脂組成物は自動車車体用鋼板および部品用として用いられている各種プラスチック素材に対して通用可能であり、耐寒性、耐熱性、耐加水分解性に優れる。従って本発明のプライマー用樹脂組成物の適用により、自動車車体用鋼板およびプラスチック素材への同時塗装が可能となり、塗装工程が簡略化して塗装費を削減できるとともに、鋼板部の耐チフティング性、耐スキヤップ性、耐糞性が向上し、かつ仕上がり外観性の優れた塗装が得られるなどの効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は耐寒性を評価するために用いられる主分散温度の求め方を説明するための説明図である。

第 1 図

